

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-302521

(43)Date of publication of application : 18.10.2002

(51)Int.Cl.

C08F220/56

B01D 21/01

B01J 13/00

C08F 2/10

(21)Application number : 2001-158249

(71)Applicant : HYMO CORP

(22)Date of filing : 28.05.2001

(72)Inventor : O HISHIN

(30)Priority

Priority number : 2001021304

Priority date : 30.01.2001

Priority country : JP

(54) ANIONIC WATER-SOLUBLE POLYMER DISPERSION AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a stable dispersion of a high-molecular weight sulfa-containing anionic water-soluble polymer, and to provide a method for producing the above polymer dispersion under easy control by dispersion polymerization process in an aqueous salt solution in the presence of a polymeric dispersant soluble to the aqueous salt solution.

SOLUTION: This anionic water-soluble polymer dispersion is obtained by dispersion polymerization process for a water-soluble monomer mixture comprising 1-30 mol% of a sulfo-containing monomer, 5-50 mol% of a carboxy group-containing monomer, 20-94 mol% of a (meth) acrylamide and 0-20 mol% of another copolymerizable monomer in an aqueous salt solution in the presence of a polymeric dispersant soluble to the aqueous salt solution, wherein a redox system as the polymerization initiator is preferably used at 5-50 ppm based on the monomers.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-302521
(P2002-302521A)

(43) 公開日 平成14年10月18日 (2002. 10. 18)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | キーワード* (参考) |
|------------------------------|-------|----------------|-------------------|
| C 0 8 F 220/56 | | C 0 8 F 220/56 | 4 D 0 1 5 |
| B 0 1 D 21/01 | 1 0 1 | B 0 1 D 21/01 | 1 0 1 A 4 G 0 6 5 |
| | 1 0 7 | | 1 0 7 B 4 J 0 1 1 |
| B 0 1 J 13/00 | | B 0 1 J 13/00 | A 4 J 1 0 0 |
| C 0 8 F 2/10 | | C 0 8 F 2/10 | |
| 審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁) | | | |

(21) 出願番号 特願2001-158249(P2001-158249)
(22) 出願日 平成13年5月28日 (2001. 5. 28)
(31) 優先権主張番号 特願2001-21304(P2001-21304)
(32) 優先日 平成13年1月30日 (2001. 1. 30)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000142148
ハイモ株式会社
東京都品川区西五反田2丁目20番1号
(72) 発明者 王 丕新
東京都品川区西五反田2-20-1 第28興
和ビルハイモ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アニオン性水溶性重合体分散液及びその製造方法

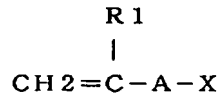
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 塩水溶液中、該塩水溶液に可溶な高分子分散剤共存下、分散重合法において、高分子量スルホン酸基含有アニオン性水溶性高分子の安定した分散液を提供し、また制御容易なその製造方法を提供する。

【解決手段】 スルホン酸基含有単量体1~30モル%、カルボキシル基含有単量体5~50モル%、(メタ)アクリルアミド20~94モル%及び共重合可能な他の単量体0~20モル%を含有する水溶性単量体混合物を、塩水溶液中で該塩水溶液に可溶な高分子分散剤を共存させる分散重合法により達成できる。その際、重合開始剤は、レドクセス系を単量体当たり5~50ppmの範囲で使用する事が好ましい。

【特許請求の範囲】

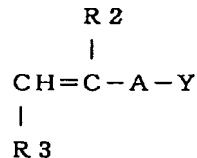
【請求項1】 下記一般式(1)で表わされるスルホン酸基含有単量体1～30モル%、下記一般式(2)で表わされるカルボキシル基含有単量体5～50モル%、(メタ)アクリルアミド20～94モル%及び共重合可能な他の非イオン性単量体0～20モル%を含有する水*



一般式(2)

R1は水素またはメチル基、AはSO₃、C₆H₄SO₃、CONHC(CH₃)₂CH₂SO₃、CONHC₂H₄SO₃あるいはCOOC₂H₄SO₃、Xは陽イ*

※オン
【化2】



一般式(2)

R2は水素、メチル基またはカルボキシメチル基、R3は水素またはカルボキシル基、AはCOOまたはC₆H₄COO、Yは陽イオン

【請求項2】 前記高分子分散剤がアニオン性であることを特徴とする請求項1に記載のアニオン性水溶性重合体分散液。

【請求項3】 前記高分子分散剤のイオン当量が1.5～15meq/gであることを特徴とする請求項2に記載のアニオン性水溶性重合体分散液。

【請求項4】 アニオン性水溶性重合体分散液を構成するアニオン性水溶性重合体の重量平均分子量が、200万以上、2000万以下であることを特徴とする請求項1に記載のアニオン性水溶性重合体分散液。

【請求項5】 塩水溶液を構成する塩が、少なくとも一種の多価アニオン塩を含有することを特徴とする請求項1に記載のアニオン性水溶性重合体分散液。

【請求項6】 下記一般式(1)で表わされるスルホン酸基含有単量体1～30モル%、(メタ)アクリル酸5～50モル%、(メタ)アクリルアミド20～94モル%及び共重合可能な他の非イオン性単量体0～20モル%を含有する水溶性単量体混合物を、塩水溶液中で該塩水溶液に可溶な高分子分散剤を共存させ分散重合することを特徴とする粒径100mμ以下の高分子微粒子からなるアニオン性水溶性重合体分散液の製造方法。

【請求項7】 前記水溶性単量体混合物を、塩水溶液中で該塩水溶液に可能なイオン性高分子分散剤を共存させる分散重合法により製造する際、レドックス系触媒で重合開始することを特徴とする請求項6に記載のアニオン

* 溶性単量体混合物を、塩水溶液中で該塩水溶液に可溶な高分子分散剤を共存させる分散重合法により製造された粒径100mμ以下の高分子微粒子からなるアニオン性水溶性重合体分散液。

【化1】

性水溶性重合体分散液の製造方法。

【請求項8】 前記高分子分散剤がアニオン性であることを特徴とする請求項6に記載のアニオン性水溶性重合体分散液の製造方法。

【請求項9】 前記高分子分散剤のイオン当量が1.5～15meq/gであることを特徴とする請求項8に記載のアニオン性水溶性重合体分散液の製造方法。

【請求項10】 塩水溶液を構成する塩が、少なくとも一種の多価アニオン塩を含有することを特徴とする請求項6に記載のアニオン性水溶性重合体分散液の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高重合度アニオン性水溶性重合体分散液とその製造方法に関するものであり、詳しくは、塩水溶液中、該塩水溶液に可溶な高分子分散剤共存下でスルホン酸基含有単量体混合物を分散重合法により製造した水溶性高分子の分散液に関するものであり、またその分散液の製造方法に関する。

【0002】

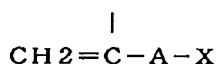
【従来の技術】アニオン性水溶性高分子は、凝集剤として多岐にわたる用途に応用されている。たとえば、一般水処理剤として排水中の固液分離に使用され、カチオン性凝集剤と組み合わせて汚泥の脱水や製紙工業における歩留向上剤としても使用されている。さらに土木において、土壌の固化剤としても使用されている。これらアニオン性高分子製造方法として従来、以下のような重合方法が知られている。たとえば、水溶液重合法はペースト

上製品として供給され、油中水型エマルジョン重合品は重合後、転相剤とよばれる親水性乳化剤を加えラテックスの形態で供給され、油中水型分散重合法は、粉末状製品を製造するため適用される場合が多く、30～50重量%の単量体水溶液をそのまま重合しゲル状重合物をミートチョッパーなどで造粒後、直接乾燥する方法も粉末品の製造に応用されている。さらに最近では、ポリエチレングリコール水溶液中に単量体を溶解し、重合させ、高分子中高分子分散液を製造する方法も行われているが、まだ凝集剤として実用的性能のある高分子量のもの

は合成されていない。またさらに注目すべきことは、塩水溶液中でカチオン性／両性凝集剤を合成する方法を発展させ、アニオン性高分子も凝集剤グレードの重合度品を合成する試みがなされている。

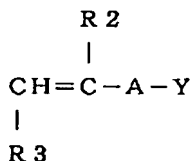
【0003】高重合度のアニオン性高分子が、高重合度のカチオン性高分子にくらべ塩水溶液中、分散重合法により合成することが難しいのは、一つには重合物を塩水中に析出させ、安定な分散液とすることである。カチオン性単量体の場合、ベンジル基や長鎖アルキル基のような疎水基を導入した単量体を合成すれば容易に塩水中に不溶な高分子が合成でき、また重合度も凝集剤として使用可能なものになる。アニオン性単量体の場合、それ自身分子内に疎水基を導入することが、難しいので疎水性単量体を共重合する方法が考えられるが、それら疎水性単量体を共重合すると重合度が高いものが得られない場合が多い。また、もう一つの要因として、原料として主に使用されるアクリル酸の分子量が、カチオン性単量体の分子量に比べ小さく溶液の重量濃度当たりの発熱量が非常に大きいことである。そのため、重合反応の制御が難しく、重合途中で反応物が塊状化してしまって安定な分散液を合成することができない。あるいは発熱量が大

きいということは、重合温度の制御が容易でなく重合系*



)

R1は水素、R3は水素またはカルボキシ基、AはS O3、C6H4SO3、CONHC(CH3)2CH2SO3、CONHC2H4SO3あるいはCOOC2H※



)

R2は水素、メチル基またはカルボキシメチル基、R3は水素またはカルボキシ基、AはCOOまたはC6H

※の温度が、制御範囲から外れてしまい、生成したアニオン性水溶性高分子の重合度が低下してしまうことを意味する。現在のところ、生成したアニオン性水溶性高分子を塩水中に析出させる方法は、種々の塩の組み合わせにより解決しつつあり、また、分散液の安定化もイオン性高分子分散剤を種々の組成、分子量を検討し、共存させることで可能になった。しかし、スルホン酸基を含有したアニオン性水溶性高分子の塩水中分散液はまだ検討されていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、塩水溶液中、該塩水溶液に可溶な高分子分散剤共存下、分散重合法により高分子量のスルホン酸基を含有したアニオン性水溶性高分子の塩水中分散液を効率良く、安定した分散液の状態で製造する方法を開発することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明者等は、詳細な検討を行った結果、特定の重合条件下で反応を進行させることにより、高分子量のスルホン酸基を含有したアニオン性水溶性高分子を効率良く、安定した分散液の状態で製造できることがわかり、本発明を完成させた。すなわち、本発明の請求項1の発明は、下記一般式(1)で表わされるスルホン酸基含有単量体1～30モル%、下記一般式(2)で表わされるカルボキシ基含有単量体5～50モル%、(メタ)アクリルアミド20～94モル%及び共重合可能な他の単量体0～20モル%を含有する水溶性単量体混合物を、塩水溶液中で該塩水溶液に可溶な高分子分散剤を共存させる分散重合法により製造された粒径100nm以下の高分子微粒子からなるアニオン性水溶性重合体分散液に関する。

【化1】

一般式(2)

※4SO3、Xは陽イオン

【化2】

一般式(2)

4COO、Yは陽イオン

【0006】請求項2の発明は、前記高分子分散剤がア

ニオン性であることを特徴とする請求項1に記載のアニオン性水溶性重合体分散液である。

【0007】請求項2の発明は、前記高分子分散剤のイオン当量が1.5～15meq/gであることを特徴とする請求項2に記載のアニオン性水溶性重合体分散液である。

【0008】請求項4の発明は、アニオン性水溶性重合体分散液を構成するアニオン性水溶性重合体の重量平均分子量が、200万以上、2000万以下であることを特徴とする請求項1に記載のアニオン性水溶性重合体分散液である。

【0009】請求項5の発明は、塩水溶液を構成する塩が、少なくとも一種の多価アニオン塩を含有することを特徴とする請求項1に記載のアニオン性水溶性重合体分散液である。

【0010】請求項6の発明は、下記一般式(1)で表わされるスルホン酸基含有単量体1～30モル%、

(メタ)アクリル酸5～50モル%、(メタ)アクリルアミド20～94モル%及び共重合可能な他の単量体0～20モル%を含有する水溶性単量体混合物を、塩水溶液中で該塩水溶液に可溶な高分子分散剤を共存させ分散重合することを特徴とする粒径100nm以下の高分子微粒子からなるアニオン性水溶性重合体分散液の製造方法である。

【0011】請求項7の発明は、前記水溶性単量体混合物を、塩水溶液中で該塩水溶液に可能なイオン性高分子分散剤を共存させる分散重合法により製造する際、レドックス系触媒で重合開始することとを特徴とする請求項6に記載のアニオン性水溶性重合体分散液の製造方法である。

【0012】請求項8の発明は、前記高分子分散剤がアニオン性であることを特徴とする請求項6に記載のアニオン性水溶性重合体分散液の製造方法である。

【0013】請求項9の発明は、前記高分子分散剤のイオン当量が1.5～15meq/gであることを特徴とする請求項8に記載のアニオン性水溶性重合体分散液の製造方法である。

【0014】請求項10の発明は、塩水溶液を構成する塩が、少なくとも一種の多価アニオン塩を含有することを特徴とする請求項6に記載のアニオン性水溶性重合体分散液の製造方法である。

【0015】

【発明の実施の形態】水溶性単量体あるいは水溶性単量体混合物を、塩水溶液中で該塩水溶液に可能なイオン性高分子分散剤を共存させる分散重合法により製造された水溶性高分子からなる分散液の製造方法は、特公平4-39481号公報や特公平6-51755号公報に記載された方法によって製造することが可能である。前者の公報は、分散剤として多価アルコールを重合時共存させる方法が開示され、後者の公報では、分散剤として多価

アニオン塩水溶液中に可溶なカチオン性高分子を重合時共存させる方法が開示されている。これらの公報には、アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム塩化物のような(メタ)アクリロイルオキシエチルトリアルアンモニウム塩化物系単量体の重合体や共重合体を分散剤として重合時共存させることが必要である。

【0016】以下具体的に製造方法を説明する。原料として使用するスルホン酸基含有単量体、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリルアミド及び共重合可能な他の単量体からなる単量体を各々塩水溶液に溶解し、全アニオン性単量体の5～20モル%をアルカリによって中和する。その後、前述のようなイオン性高分子からなる分散剤を添加し、窒素置換後、ラジカル重合開始剤により重合を開始させ、攪拌しながら重合することにより製造する。

【0017】重合時の温度は、5～30℃であり、好ましくは15～30℃である。カチオン性水溶性高分子を重合する場合は、単量体水溶液温度を30～35℃に設定し、溶液濃度20～35重量%で、2、2-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ニ塩化水素化物などを単量体当たり50～150ppm添加し、重合を開始することができる。しかし、スルホン酸基含有単量体、(メタ)アクリル酸及びアクリルアミドを共重合する場合、この条件で開始させると重合の制御は難しく、急激な温度上昇や重合液の塊状化などが起きて、高重合度で安定な分散液は生成しない。そのため本発明では、開始温度を5～30℃、好ましくは10～30℃に設定し、重合を開始させる。

【0018】重合は低温開始の2、2-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ニ塩化水素化物、あるいは4、4-アゾビス(4-メトキシ-2、4ジメチル)パレロニトリルなどのアゾ系重合開始剤でも使用できるが、添加量を多くしなければ開始しにくい。そのため重合系の温度が多少でも上昇してくると、重合速度が加速され制御しにくい。従って添加量が少量で、低温で開始可能なレドックス系開始剤を使用する。この開始剤の添加量は、重合開始時、単量体当たり10～50ppm、好ましくは10～30ppm添加する。通常単量体濃度が低い場合、この開始剤添加量と温度では、重合は開始しない。しかし、本発明では、塩水溶液中の分散重合法を用いるので単量体濃度は20～35重量%であり、比較的高濃度のため開始するものと推定される。しかし、添加量レベルが低い場合一度の添加では、重合率が低くなる。そのため数回に分けて添加することが好ましい。添加回数としては、2～5回、好ましくは2～3回である。

【0019】レドックス系開始剤としては、酸化性物質と還元性物質を組み合わせる。酸化性物質の例としては、ペルオクソニ硫酸アンモニウム、ペルオクソニ硫酸カリウム、過酸化水素などであり、還元性物質の例とし

ては、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、硫酸第一鉄、チオ硫酸ナトリウム、シュウ酸ナトリウム、トリエタノールアミンあるいはテトラメチルエチレンジアミンなどであるが、このうちペルオクソニ硫酸アンモニウムと亜硫酸水素ナトリウムの組み合わせが最も好ましい。このようにして、比較的低温で、開始剤の添加量レベルを低く抑えることにより、重合速度を制御し高重合度で安定した高分子分散液を製造することができる。このようにして製造したアニオン性水溶性高分子の分子量は、通常200万以上であり、条件を選択することにより、500万~2000万のものが生成し、凝集剤として十分に使用に耐えるものである。

【0020】使用するアニオン性単量体のうち、スルホン基含有単量体の例は、ビニルスルホン酸、ビニルベンゼンスルホン酸あるいは2-アクリルアミド2-メチルプロパンスルホン酸などである。またカルボキシル基含有単量体の例は、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸あるいはp-カルボキシスチレンなどである。さらにこの高分子分散液は、他の非イオン性の単量体との共重合体でも良い。例えば(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、酢酸ビニル、アクリロニトリル、アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、ジアセトンアクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミドなどがあげられ、これら一種または二種以上との共重合が可能である。最も好ましい組み合わせとしては、2-アクリルアミド2-メチルプロパンスルホン酸、アクリル酸及びクリルアミドである。

【0021】高分子分散液を構成する高分子中のスルホン酸基含有単量体のモル比は、1~30モル%であり、好ましくは2~15モル%である。30モル%より多くなるとスルホン酸基の解離が強いため分散重合ができなくなる。また、1モル%未満では、スルホン酸基の効果が発現しにくくなる。スルホン酸基含有単量体のモル比は、5~50モル%であるが、5~30モル%がより好ましい。またアクリルアミドのモル比としては、20~94モル%であるが、55~93モル%がより好ましい。さらに共重合可能な非イオン性単量体を共重合することもできる。その量としては0~20モル%である。

【0022】使用する高分子分散剤としては、イオン性あるいは非イオン性とも使用可能であるが、好ましくはイオン性である。まずカチオン性高分子としては、カチオン性単量体である(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム塩化物、ジメチルジアリルアンモニウム塩化物などであるが、これらカチオン性単量体と非イオン性単量体との共重合体も使用可能である。非イオン性単量体の例としては、アクリルアミド、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニ

ルピロリドン、N、N-ジメチルアクリルアミド、アクリロニトリル、ジアセトンアクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどののであるが、アクリルアミドとの共重合体が好ましい。

【0023】一方アニオン性分散剤としては、アクリルアミド2-メチルプロパンスルホン酸(塩)やスチレンスルホン酸(塩)などのアニオン性単量体の(共)重合体も使用可能である。これらアニオン性単量体とカルボキシル基含有単量体、例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸などとの共重合体も使用可能である。さらに非イオン性の単量体であるアクリルアミド、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルピロリドン、N、N-ジメチルアクリルアミド、アクリロニトリル、ジアセトンアクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどの共重合体も使用可能である。さらに無水マレイン酸/ブテン共重合物の部分アミド化物なども使用可能である。

【0024】また、非イオン性高分子としては、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド/ポリビニルカプロラクタム共重合体、アクリルアミド/スチレン共重合体、無水マレイン酸/ブテン共重合物の完全アミド化物などアミド基と若干の疎水性基を有する水溶性高分子が有効である。

【0025】これらカチオン性あるいはアニオン性高分子分散剤の分子量としては、5,000から200万、好ましくは5万から100万である。また、非イオン性高分子分散剤の分子量としては、1,000~10万であり、好ましくは1,000~5万である。これら非イオン性あるいはイオン性高分子分散剤の単量体に対する添加量は、単量体に対して1/100~1/10であり、好ましくは2/100~6/100である。

【0026】使用する塩類としては、ナトリウムやカリウムのようなアルカリ金属イオンやアンモニウムイオンとハロゲン化物イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオンなどとの塩であるが、多価陰イオンとの塩がより好ましい。これら塩類の塩濃度としては、7重量%~飽和濃度まで使用できる。

【0027】本発明で使用する分散重合法により製造された分散液からなるアニオン性水溶性高分子は、水溶液重合法、油中水型エマルジョン重合法、油中水型分散重合法により製造されたアニオン性高分子に比べ、水に溶解した場合の見かけ粘度が非常に低い。たとえば、アクリル酸ナトリウムとアクリルアミドを30/70のモル比で含有する共重合体の場合、分子量約1300万で0.2重量%の水溶液の粘度は、水溶液重合法、油中水型エマルジョン重合法、油中水型分散重合法による重合物では、400~800mPa・sであるのに対し、本発明で使用する分散重合法により製造された分散液からなるアニオン性水溶性高分子は、20~100mPa・sである。これは重合時共存させる無機塩類の影響もあ

る。また、重合時使用する単量体の酸のうち 10~20 モル%を中和するのみであることも一因である。しかしこれらの影響を差し引いても、これだけでは説明できない。この現象は、塩水溶液中で生成した高分子を析出させながら重合していることも原因していると推定されるが、詳細な機構は未解明である。そのため、見かけ粘度が低いということは、それだけ処理を目的とした水中での分散性が良く、凝集機能を十分発揮できることを意味する。例えば、填料歩留向上剤として応用する場合など、より製紙マシンに近い添加場所を選択することができる。その例としてスクリーンの出口などマシンにより近い場所で添加しても、不均一な分散によるトラブルの危険性が低いといえる。また、添加凝集剤の分散性が悪くなる 15000~30000 mg/L などの濃度の汚泥でも十分分散し、その効果を発揮することが可能である。

【0028】

【実施例】以下、実施例および比較例によって本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に制約されるものではない。

【0029】

【実施例 1】攪拌機、還流冷却管、温度計および窒素導入管を備えた 4 つ口 500 ml セパラブルフラスコに脱イオン水：137.4 g、硫酸アンモニウム 110.8 g、硫酸ナトリウム 25.6 g、2-アクリルアミド 2-メチルプロパンスルホン酸 16.6 g、60%アクリル酸：28.8 g、50%アクリルアミド：181.7 g を加え、30 重量%の水酸化ナトリウム 6.8 g によりアニオン性単量の 16 モル%を中和した。また 15 重量%のメタクリル酸/アクリルアミド 2-メチルプロパンスルホン酸 = 3/7 (モル比) からなる単量体混合物水溶液で、酸の 90 モル%を中和した後、重合し製造した共重合体水溶液 (溶液粘度 42、600 mPa·s) 25.0 g を添加した。その後、攪拌しながら窒素導入管より窒素を導入し溶存酸素の除去を行う。この間恒温水槽により 25℃に内部温度を調整する。窒素導入 30 分後、0.1 重量%のペルオキシニ硫酸アンモニウム及び亜硫酸水素アンモニウムの 0.1 重量%水溶液をそれぞれこの順で 2.5 g (対単量体、20 ppm) 添加し重合を開始させた。重合開始後 6 時間たったところで前記開始剤をそれぞれ同量追加し、さらに 15 時間重合を継続させ反応を終了した。この試作品を試作-1 とする。この試作-1 の 2-アクリルアミド 2-メチルプロパンスルホン酸/アクリル酸/アクリルアミドのモル比は 5/15/80 であり、粘度は 830 mPa·s であった。なお、顕微鏡観察の結果、5~50 μm の粒子であることが判明した。また、静的光散乱法による分子量測定器 (大塚電子製 DLS-7000) によって重量平均分子量を測定した。結果を表 1 に示す。

【0030】

【実施例 2】攪拌機、還流冷却管、温度計および窒素導入管を備えた 4 つ口 500 ml セパラブルフラスコに脱イオン水：113.4 g、硫酸アンモニウム 115.0 g、硫酸ナトリウム 20.4 g、2-アクリルアミド 2-メチルプロパンスルホン酸 10.3 g、60%アクリル酸：23.8 g、50%アクリルアミド：200.5 g を加え、30 重量%の水酸化ナトリウム 7.3 g によりアニオン性単量の 22 モル%を中和した。また 15 重量%のメタクリル酸/アクリルアミド 2-メチルプロパンスルホン酸 = 3/7 (モル比) からなる単量体混合物水溶液で、酸の 90 モル%を中和した後、重合し製造した共重合体水溶液 (溶液粘度 42、600 mPa·s) 33.3 g を添加した。その後、攪拌しながら窒素導入管より窒素を導入し溶存酸素の除去を行う。この間恒温水槽により 25℃に内部温度を調整する。窒素導入 30 分後、0.1 重量%のペルオキシニ硫酸アンモニウム及び亜硫酸水素アンモニウムの 0.1 重量%水溶液をそれぞれこの順で 2.5 g (対単量体、20 ppm) 添加し重合を開始させた。重合開始後 6 時間たったところで前記開始剤をそれぞれ同量追加し、さらに 15 時間重合を継続させ反応を終了した。この試作品を試作-1 とする。この試作-2 の 2-アクリルアミド 2-メチルプロパンスルホン酸/アクリル酸/アクリルアミドのモル比は 3/12/85 であり、粘度は 915 mPa·s であった。なお、顕微鏡観察の結果、5~60 μm の粒子であることが判明した。また、同様に重量平均分子量を測定した。結果を表 1 に示す。

【0031】

【実施例 3】攪拌機、還流冷却管、温度計および窒素導入管を備えた 4 つ口 500 ml セパラブルフラスコに脱イオン水：138.0 g、硫酸アンモニウム 115.0 g、硫酸ナトリウム 20.4 g、2-アクリルアミド 2-メチルプロパンスルホン酸 30.4 g、60%アクリル酸：53.0 g、50%アクリルアミド：125.2 g を加え、30 重量%の水酸化ナトリウム 7.9 g によりアニオン性単量の 22 モル%を中和した。また 15 重量%のメタクリル酸/アクリルアミド 2-メチルプロパンスルホン酸 = 3/7 (モル比) からなる単量体混合物水溶液で、酸の 90 モル%を中和した後、重合し製造した共重合体水溶液 (溶液粘度 42、600 mPa·s) 33.3 g を添加した。その後、攪拌しながら窒素導入管より窒素を導入し溶存酸素の除去を行う。この間恒温水槽により 25℃に内部温度を調整する。窒素導入 30 分後、0.1 重量%のペルオキシニ硫酸アンモニウム及び亜硫酸水素アンモニウムの 0.1 重量%水溶液をそれぞれこの順で 3.1 g (対単量体、25 ppm) 添加し重合を開始させた。重合開始後 6 時間たったところで前記開始剤をそれぞれ同量追加し、さらに 15 時間重合を継続させ反応を終了した。この試作品を試作-1 とする。この試作-3 の 2-アクリルアミド 2-メチルプロ

ロバンスルホン酸／アクリル酸／アクリルアミドのモル比は10／30／60であり、粘度は1100 mPa・sであった。なお、顕微鏡観察の結果、5～40 μmの粒子であることが判明した。また、同様に重量平均分子量を測定した。結果を表1に示す。

【0032】

【実施例4】実施例1～3と同様な操作により2-アクリルアミド2-メチルプロバンスルホン酸／アクリル酸／アクリルアミド＝2／5／93からなる試作-4を合成した。この試作-4の粘度は945 mPa・sであ

【0033】

【実施例5】実施例1～3と同様にアクリルアミド2-メチルプロバンスルホン酸／アクリル酸／アクリルアミド＝15／30／55のモル比からなる試作-5を合成した。この試作-5の粘度は945 mPa・sであ

【0034】

【実施例6】攪拌機、還流冷却管、温度計および窒素導入管を備えた4つ口500 mlセバラブルフラスコに脱イオン水：137.4 g、硫酸アンモニウム110.8 g、硫酸ナトリウム25.6 g、2-アクリルアミド2-メチルプロバンスルホン酸16.6 g、60%アクリル酸：28.8 g、50%アクリルアミド：181.7 gを加え、30重量%の水酸化ナトリウム2.1 gによりアニオン性単量の5モル%を中和した。高分子分散剤としてポリビニルピロリドン（分子量10,000）を25重量%に溶解したもの42.5 g（対単量体8.5重量%）を添加した。その後、攪拌しながら窒素導入管より窒素を導入し溶存酸素の除去を行う。この間恒温水槽により25℃に内部温度を調整する。窒素導入30分後、0.1重量%のペルオキシニ硫酸アンモニウム及び亜硫酸水素アンモニウムの0.1重量%水溶液をそれぞれこの順で2.5 g（対単量体、20 ppm）添加し重合を開始させた。重合開始後6時間たったところで前記開始剤をそれぞれ同量追加し、さらに15時間重合を継続させ反応を終了した。この試作品を試作-6とする。この試作-1の2-アクリルアミド2-メチルプロバンスルホン酸／アクリル酸／アクリルアミドのモル比は5／15／80であり、粘度は1630 mPa・sであった。なお、顕微鏡観察の結果、5～80 μmの粒子であることが判明した。また、静的光散乱法による分子量測定器（大塚電子製DLS-7000）によって重

量平均分子量を測定した。結果を表1に示す。

【0035】

【比較例1】攪拌機、還流冷却管、温度計および窒素導入管を備えた4つ口500 mlセバラブルフラスコに脱イオン水：137.4 g、硫酸アンモニウム110.8 g、硫酸ナトリウム25.6 g、2-アクリルアミド2-メチルプロバンスルホン酸16.6 g、60%アクリル酸：28.8 g、50%アクリルアミド：181.7 gを加え、30重量%の水酸化ナトリウム6.8 gによりアニオン性単量の16モル%を中和した。また15重量%のメタクリル酸／アクリルアミド2-メチルプロバンスルホン酸＝3／7（モル比）からなる単量体混合物水溶液で、酸の90モル%を中和した後、重合し製造した共重合体水溶液（溶液粘度42、600 mPa・s）25.0 gを添加した。その後、攪拌しながら窒素導入管より窒素を導入し溶存酸素の除去を行う。この間恒温水槽により25℃に内部温度を調整する。窒素導入30分後、1.0重量%のペルオキシニ硫酸アンモニウム及び亜硫酸水素アンモニウムの1.0重量%水溶液をそれぞれこの順で1.3 g（対単量体、100 ppm）添加し重合を開始させた。重合開始後約3時間たったところ、反応物の増粘が激しくなり、攪拌ペラに巻きついてしまった。そのため重合を中止した。

【0036】

【比較例2】攪拌機、還流冷却管、温度計および窒素導入管を備えた4つ口500 mlセバラブルフラスコに脱イオン水：137.4 g、硫酸アンモニウム110.8 g、硫酸ナトリウム25.6 g、2-アクリルアミド2-メチルプロバンスルホン酸16.6 g、60%アクリル酸：28.8 g、50%アクリルアミド：181.7 gを加え、30重量%の水酸化ナトリウム6.8 gによりアニオン性単量の16モル%を中和した。また15重量%のメタクリル酸／アクリルアミド2-メチルプロバンスルホン酸＝3／7（モル比）からなる単量体混合物水溶液で、酸の90モル%を中和した後、重合し製造した共重合体水溶液（溶液粘度42、600 mPa・s）25.0 gを添加した。その後、攪拌しながら窒素導入管より窒素を導入し溶存酸素の除去を行う。この間恒温水槽により25℃に内部温度を調整する。窒素導入30分後、1.0重量%の2,2-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]水溶液を3.1 g（対単量体、25 ppm）添加し重合を開始させた。添加後約2時間たっても、重合が開始しなかった。

【0037】

【表1】

| 実施例 | 最終しこみ 濃度 | AMP | AAC | AAM | 分散液粘 度 | 重量平均 分子量 |
|-----|-------------|-----|-----|-----|-----------|-------------|
| 1 | 25 | 5 | 15 | 80 | 830 | 1050 |
| 2 | 25 | 3 | 12 | 85 | 915 | 1300 |
| 3 | 25 | 10 | 30 | 60 | 1100 | 950 |
| 4 | 25 | 2 | 5 | 93 | 945 | 1360 |
| 5 | 30 | 5 | 15 | 80 | 1220 | 1100 |
| 6 | 22 | 5 | 15 | 80 | 1630 | 850 |

AMP：2-アクリルアミド2-メチルプロパンスルホン酸 * 単量体の比率はモル%、分散液粘度：mPa・s
 AAC：アクリル酸、AAM：アクリルアミド、 * 重量平均分子量：単位は万

フロントページの続き

Fターム(参考) 4D015 BA06 BA10 BA17 DB09 DB30
 DC03 DC08
 4G065 AB38Y BB06 CA02 DA10
 EA01
 4J011 HA02 HB14 HB16 HB28
 4J100 AB07Q AB07R AG04S AJ02Q
 AJ08Q AJ09Q AK03P AL09P
 AM02S AM15P AM19P AM21R
 AM21S AN01S AP01R AQ08S
 BA12S BA16Q BA53R CA05
 CA06 DA38 EA06 FA03 FA19
 JA18